# STRUKTUREN IN FLÜSSIGKEITSGEMISCHEN
# PARTIELLE MOLARE ZUSATZMISCHUNGSENTHALPIE VON WASSER IN WASSER-ÄTHANOL-GEMISCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Karl Steiner
aus Berlin
1968

9435

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0095

Strukturen in Flüssigkeitsgemischen

# Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser in Wasser-Äthanol-Gemischen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

K a r l  S t e i n e r

aus Berlin

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 8. Februar 1968 |
| Dekan: | Prof. Dr. R. Schönenberg |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. G. Kortüm |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. H. Mauser |

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Anleitung von

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m

im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt. Für die wertvollen Anregungen und das fördernde Interesse bin ich meinem verehrten Lehrer zu großem Dank verpflichtet.

Inhalt


| | Seite |
|---|---|
| Übersicht | 7 |
| Bisherige Vorstellungen über die Struktur von Äthanol-Wasser-Mischungen | 9 |
| Teil I: Ermittlung partieller molarer Zusatzmischungsenthalpien (theoretischer Teil) | 12 |
| Teil II: Eine Anordnung zur Messung partieller molarer Zusatzmischungsenthalpien | 18 |
| Das Kalorimeter | 18 |
| Chemikalien | 23 |
| Herstellung der Ampullen | 24 |
| Durchführung der Messung | 25 |
| Teil III: Das System Äthanol-Wasser | 28 |
| Messungen bei t=30°C | 28 |
| Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie | 32 |
| Teil IV: Das System N-Methylacetamid-Wasser | 39 |
| Experimentelle Werte | 39 |
| Teil V: Diskussion | 42 |
| Messungen anderer Autoren | 42 |
| Bemerkungen zur Meßgenauigkeit | 43 |
| Diskussion der Ergebnisse | 44 |
| Zusammenfassung | 49 |
| Literatur | 50 |

## Übersicht

Über die Struktur assoziierter Flüssigkeiten, zu denen so wichtige Stoffe wie Wasser und die Alkohole gehören, wird in vielen Laboratorien der Welt mit großer Intensität gearbeitet. Aber selbst die Struktur des Wassers ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. In neuerer Zeit wurden in der Temperaturabhängigkeit physikalischer Eigenschaften des Wassers Diskontinuitäten beobachtet[1-3]. Mit Hilfe eines empfindlichen kalorimetrischen Verfahrens gelang es nunmehr, auch in binären flüssigen Mischungen erstmals sprunghafte Änderungen einer physikalischen Größe mit der Konzentration nachzuweisen.

In Teil I der Arbeit wird zunächst gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie eines binären Systems genau zu messen.

In Teil II wird die Versuchsanordnung und die Durchführung der Messung partieller molarer Zusatzmischungsenthalpien beschrieben.

In Teil III werden die partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpien für das System Äthanol-Wasser mitgeteilt und ihre erstmals beobachteten sprunghaften Änderungen diskutiert.

In Teil IV werden am System N-Methyl-acetamid-Wasser Er-

gebnisse bestätigt, die an Äthanol-Wasser-Gemischen erhalten wurden. Zum Abschluß wird versucht, die Meßergebnisse zu deuten.

## Bisherige Vorstellungen über die Struktur von Äthanol-Wasser Mischungen

Die Struktur von Flüssigkeiten und Flüssigkeits- Gemischen ist bis heute noch weitgehend ungeklärt. Die Struktur einer Flüssigkeit ist durch mäßig starke zwischenmolekulare Kräfte charakterisiert, die zwar ausreichen, die Materie zusammenzuhalten, wie die Tropfenbildung zeigt, die jedoch nicht ausreichen, ihre Form zu erhalten. Besonders starke zwischenmolekulare Kräfte treten bei Stoffen auf, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Fluor, Sauerstoff und Stickstoff sind als Elemente grosser Elektronegativität bevorzugt Acceptoren von Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrückenbindung bewirkt z.B. die hohe dreidimensionale Assoziation des Wassers mit seiner außergewöhnlich hohen Dielektrizitätskonstanten, die Bildung von Doppelmolekülen bei der Essigsäure und die Kettenassoziation der Alkohole. Sie wird auch für die Bildung von Mischassoziaten in Mischungen assoziierter Stoffe als verantwortlich angesehen[4].

Über die Assoziation des flüssigen Wassers liegen viele Untersuchungen vor. Während Luck[5] Netzstrukturen (Cluster) von einigen hundert $H_2O$- Molekülen oder größer annimmt, die mit steigender Temperatur abgebaut werden, betont Wicke[6] die Bedeutung kleinerer Molekelaggregate, wie sie Eucken[7] vorschlägt. Das von Stuart[8] entworfene Cluster-Modell, wird auch von Nemethy und Scheraga[9] benutzt.

Neben den Cluster-Modellen werden auch Käfig-Modelle[10] (Clathrate) vorgeschlagen, die insbesondere zur Deutung der Volumenänderung mit der Temperatur dienen. Käfig-Modelle werden auch für die Deutung der Gashydrate und der Einschlußverbindungen verwendet. Mischt man Alkohol, der in reinem Zustand Ketten bildet, mit Wasser, so bilden sich Mischassoziate. Niedermolekulare Mischassoziate werden sogar noch im Massenspektrum einer Feldemissions- Ionenquelle[11] gefunden. Auf Mischassoziate läßt sich auch aus der exothermen Mischungswärme[12] und der Verdünnungswärme[13] schließen. Eine Zusammenfassung der älteren Literatur findet sich bei Kortüm[14]. Bei der Struktur der Mischung sollen über H-Brücken gebundene Ringstrukturen eine Rolle spielen, bei denen die hydrophoben Alkyl-Reste zur Ringmitte zeigen[15]. Ageno und andere[16] untersuchten die Wasserstoffbrückenbindung in Wasser und Äthanol-Wasser-Gemischen an Hand von Viskositätsmessungen.

In neuerer Zeit haben nun einige Arbeiten gezeigt, daß die Verhältnisse bei Alkohol-Wasser-Gemischen im wasserreichen Gebiet komplizierter sind, als bisher angenommen wurde[4,17]. So wurden bei $x_{Alk} \approx 0{,}04$ spektroskopisch[18], in der Volumenkontraktion[17], in der Schallabsorption[19] und in der Lösungsenthalpie von Salzen[20] Anomalien bzw. Extremwerte festgestellt. Drost-Hansen[1] findet in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen (15°, 30°C) Unstetigkeiten bei verschiedenen Wassereigenschaften, die er als Phasenüber-

gänge höherer Ordnung (Kinks) deutet. Sie sollen nach dem Käfigmodell einem plötzlichen, schrittweisen Abbau von verschiedenen höheren Clathraten entsprechen. Zwischen diesen Umwandlungstemperaturen sollen stabile Strukturen existieren. Danach finden also im Wasser mit steigender Temperatur Umwandlungen statt, die als Phasenübergänge höherer Ordnung gedeutet werden.

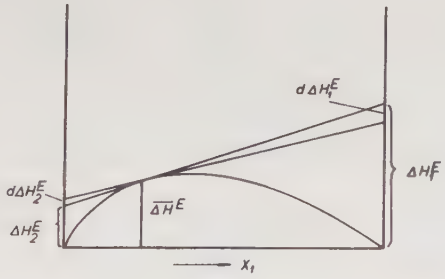
## Teil I. Ermittlung partieller molarer Zusatzmischungsenthalpien

Bei der Untersuchung von Mischungseffekten macht die Deutung kalorimetrischer Messungen oft Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß integrale oder mittlere molare Größen gemessen wurden. Partielle molare Größen können aus den integralen Messgrößen nur mit erheblich geringerer Genauigkeit abgeleitet werden. Es wird im folgenden gezeigt, daß partielle molare Zusatzmischungsenthalpien auch direkt mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden können.

Mischungswärmen werden üblicherweise als mittlere molare Zusatzmischungsenthalpie $\overline{\Delta H}^E$ gemessen und graphisch dargestellt[21]. Dazu wird zu reinem Stoff 1(Wasser) reiner Stoff 2(Äthanol) zugegeben, die dabei auftretende Wärmetönung gemessen und auf 1 Mol Mischung umgerechnet. Für eine genauere Untersuchung des Mischungsvorgangs ist es wünschenswert, aus der Größe $\overline{\Delta H}^E$ die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H_i^E$ zu ermitteln, die bisher meist als reine Rechengröße angesehen wurde. Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H_1^E$ des Wassers ist gleich der differentiellen Verdünungswärme. $\Delta H_i^E$ ist definiert als diejenige Wärmetönung, die bei Mischung von ein Mol des Stoffes i(z.B.Wasser) mit einer sehr grossen Menge einer Mischung bestimmter Zusammensetzung auftritt. Die Größe $\Delta H_i^E$ stellt also die energetische Wechselwirkung des

reinen Stoffes i mit der Mischung unter Konstanthaltung von Temperatur, Druck und Zusammensetzung dar. Eine bekannte Möglichkeit zur Bestimmung von $\Delta H_i^E$ ist folgende: Man trägt $\overline{\Delta H}^E$ über dem Molenbruch $x_i$ auf. Aus der

Abb. 1




Steigung von $\overline{\Delta H}^E$ bei gegebenem $\overline{\Delta H}^E$ werden die Achsenabschnitte bestimmt, die die beiden partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpien $\Delta H_i^E$ darstellen. (s.Abb.1) Geringe Fehler bei der Konstruktion der Tangente können allerdings zu erheblichen Fehlern in den $\Delta H_i^E$ führen. Um diese Fehler zu vermeiden, ist es wünschenswert, die partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpien auf andere Weise zu bestimmen.

Es läßt sich zeigen, daß es möglich ist, die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie (z.B. von Wasser und einer Äthanol Wasser Mischung)auch unmittelbar zu messen. Dazu misst man die Wärmetönung, die beim Mischen einer grösseren vorgegebenen Menge Mischung mit sehr wenig reinem Stoff 1 auftritt. Die gemessene Wärmetönung wird dann auf 1 Mol

des Stoffes 1 umgerechnet. Es ist auf diese Weise prinzipiell möglich, partielle molare Zusatzmischungsenthalpien genau zu ermitteln, sodaß der auftretende Fehler nur von der Genauigkeit der Temperaturmessung und sonstigen Messfehlern abhängt.

Gibt man zu einer vorgegebenen Mischung von $n_1$ - $\frac{\delta n}{2}$ Mol des Stoffes 1 und $n_2$ Mol des Stoffes 2 weitere $\delta n$ Mol des Stoffes 1 zu, so tritt eine Wärmetönung Q auf. Für $\delta n \ll n_1+n$ ist die intermediäre molare Zusatzmischungsenthalpie $\frac{Q}{\delta n}$ - sofern $\overline{\Delta H}^E(x)$ und dessen Ableitungen stetig sind-gleich der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H_1^E$ von Stoff 1 in der vorgegebenen Mischung, wie man folgendermaßen zeigen kann:

Die Enthalpieänderung $\Delta H$ bei der homogenen Mischung zweier reiner Komponenten ergibt sich aus $H_{vorher}=n_1H_{1rein}+n_2H_{2rein}$ und $H_{nachher}=n_1H_1+n_2H_2$ zu $\Delta H=n_1(H_1-H_{1rein})+n_2(H_2-H_{2rein})$ $=n_1\Delta H_1^E+n_2\Delta H_2^E$. Dabei sind $(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1})_{n_2}=\Delta H_1^E$ und $(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2})_{n_1}=\Delta H_2^E$ die partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpien[21]. $\overline{\Delta H}^E$ ist die mittlere molare Zusatzmischungsenthalpie.

Mischt man $n_2$ Mol des Stoffes 2 (Äthanol) mit $(n_1-\delta n/2)$ Mol des Stoffes 1 (Wasser), so erhält man eine Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H'=n_2\Delta H_2^E(x')+(n_1-\delta n/2)\Delta H_1^E(x')$. Mischt man $n_2$ Mol des Stoffes 2 mit $(n_1+\delta n/2)$ Mol des Stoffes 1, so erhält man $\Delta H''=n_2\Delta H_2^E(x'')+(n_1+\delta n/2)\Delta H_1^E(x'')$. Dabei ist $x=\frac{n_1}{n_1+n_2}$ der mittlere Molenbruch des Stoffes 1,

$x' = \frac{n_1 - \delta n/2}{n_1 + n_2 - \delta n/2}$ der Molenbruch des Stoffes 1 vor der Mischung und $x'' = \frac{n_1 + \delta n/2}{n_1 + n_2 + \delta n/2}$ der Molenbruch des Stoffes 1 nach der Mischung. Die Differenz $\Delta H'' - \Delta H' = Q$ ist die intermediäre Mischungswärme. Entwickelt man $\Delta H_1^E$ und $\Delta H_2^E$ in eine Taylorreihe nach x:

$$\Delta H_1^E(x'') = \Delta H_1^E(x) + \frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{2!\,\partial x^2}\delta x^2 + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n \Delta H_1^E}{n!\,\partial x^n}\delta x^n$$

$$\Delta H_2^E(x'') = \Delta H_2^E(x) + \frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_2^E}{\partial x^2}\delta x^2 + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n \Delta H_2^E}{n!\,\partial x^n}\delta x^n$$

$$\Delta H_1^E(x') = \Delta H_1^E(x) - \frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 - + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n \Delta H_1^E}{n!\,\partial x^n}(-1)^n \delta x^n$$

$$\Delta H_2^E(x') = \Delta H_2^E(x) - \frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_2^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 - + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n \Delta H_2^E}{n!\,\partial x^n}(-1)^n \delta x^n$$

und setzt diese Reihenentwicklung in $\Delta H''$ und $\Delta H'$ ein, so erhält man $Q = \Delta H'' - \Delta H'$

$$= n_2 \Delta H_2^E(x'') + (n_1 + \frac{\delta n}{2})\Delta H_1^E(x'') - n_2 \Delta H_2^E(x') - (n_1 - \frac{\delta n}{2})\Delta H_1^E(x')$$

$$= n_2\left(\Delta H_2^E(x) + \frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_2^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 + \frac{\partial^3 \Delta H_2^E}{3!\partial x^3}\delta x^3 + \ldots\right) +$$

$$+ (n_1 + \frac{\delta n}{2})\left(\Delta H_1^E(x) + \frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 + \ldots\right)$$

$$- n_2\left(\Delta H_2^E(x) - \frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_2^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 - + \ldots\right)$$

$$- (n_1 - \frac{\delta n}{2})\left(\Delta H_1^E(x) - \frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{2!\partial x^2}\delta x^2 - + \ldots\right) =$$

$$= n_2\left(+2\,\frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\delta x + R(\delta x^3)\right) + n_1\left(+2\,\frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x}\delta x + R(\delta x^3)\right) +$$

$$+ \frac{\delta n}{2}\left(2\Delta H_1^E(x) + \frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{\partial x^2}\delta x^2 + R(\delta x^3)\right)$$

$$= \delta n \Delta H_1^E(x) + \frac{\delta n}{2}\,\frac{\partial^2 \Delta H_1^E}{\partial x^2}\delta x^2 + 2\left(n_1\,\frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x} + n_2\,\frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x}\right)\delta x + R(\delta x^3)$$

Für kleines $\delta x$ können die Glieder mit $\delta x^3$ und $\delta n \cdot \delta x^2$ gegenüber $\delta n \cdot \Delta H_1^E(x)$ vernachlässigt werden. Ferner ist $n_1 \frac{\partial \Delta H_1^E}{\partial x} + n_2 \frac{\partial \Delta H_2^E}{\partial x} = R(\delta x^2)$, kann also auch vernachlässigt werden. Es bleibt: Für $\delta x \longrightarrow 0$ ist

$$\Delta H'' - \Delta H' = \delta n \Delta H_1^E(x) \quad \text{oder} \quad \lim_{\delta x \longrightarrow 0} \Delta H_1^E(x) = \frac{\Delta H'' - \Delta H'}{\delta n} .$$

$\Delta H_1^E(x)$ lässt sich also als Grenzwert $\delta x \longrightarrow 0$ bestimmen. Praktisch kann man $\delta x$, das von $\delta n$ und n abhängt, nicht infinitesimal klein machen, da die auftretende Mischungswärme gemessen werden muß. Bei Stoffen, bei denen eine genügend große Zusatzmischungsenthalpie auftritt, ist es mit guten Kalorimetern heute möglich $\delta x < 2 \cdot 10^{-3}$ zu wählen. Für das System Äthanol-Wasser ergibt sich damit mit Ausnahme von Unstetigkeitsstellen ein Fehler, der weit unter 1% liegt, da $\delta x^2 < 4 \cdot 10^{-6}$ wird. Wie die später anzugebenden Messungen zeigen, ist $\Delta H_1^E$ in gewissen Konzentrationsintervallen konstant, sodaß sämtliche Ableitungen 0 werden. Hier ist dann eine genaue Bestim-

mung von $\Delta H_i^E$ möglich, ohne daß $\delta x$ infinitesimal klein gemacht werden muß. Im Meßintervall darf in diesem Fall nur keine Unstetigkeitsstelle liegen.

Aus gemessenen intermediären Zusatzmischungsenthalpien läßt sich $\overline{\Delta H}^E$, $\Delta H_1^E$ und $\Delta H_2^E$ auch ohne Vernachlässigung umrechnen[22]. Dazu bestimmt man aus den intermediären molaren Zusatzmischungsenthalpien $\frac{\Delta H''-\Delta H'}{\delta n}$ (Bezeichnung wie oben) durch Summation die integrale molare Zusatzmischungsenthalpie $\frac{\Delta H(x)}{n_2}$. Aus $\frac{\Delta H(x)}{n_2}$ berechnet man die mittlere molare Zusatzmischungsenthalpie $\overline{\Delta H}^E(x)=\frac{\Delta H}{n_1+n_2}$ und die partiellen Größen $\Delta H_1^E=\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2}$ und $\Delta H_2^E=\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1}$. Graphisch umgerechnete $\Delta H_1^E$-Werte stimmen bei dem gemessenen System Äthanol-Wasser bei $x_{H_2O}=0,2$ -wie zu erwarten ist- mit den gemessenen $\Delta H_1^E$-Werten innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Damit ist gezeigt: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpien lassen sich unmittelbar messen. Für genügend kleine $\delta n$ stimmen gemessene intermediäre molare Zusatzmischungsenthalpie und partielle molare Zusatzmischungsenthalpie überein.

## Teil II: Eine Anordnung zur Messung partieller molarer Zusatzmischungsenthalpien

Es ist prinzipiell möglich, partielle molare Zusatzmischungsenthalpien unmittelbar zu messen, wie in Teil I gezeigt wurde. Die praktische Durchführung für das System Äthanol-Wasser erfordert eine Anordnung, die es gestattet, kleine Mengen Wasser mit einem vorgegebenen Äthanol-Wasser-Gemisch zu mischen und die dabei auftretende Wärmetönung zu messen. Dazu werden kleine mit etwa 100mg Wasser gefüllte Glasampullen in einem vorgegebenen Äthanol-Wasser-Gemisch im Kalorimeter zertrümmert. Die bei der Mischung auftretende Temperaturänderung wird als Funktion der Zeit gemessen.

### Das Kalorimeter

Die Messungen wurden mit einem von H. Schreiber[23)] gebauten, hochempfindlichen Differentialkalorimeter gemacht. Ein ideales Kalorimeter ist ein abgeschlossenes System. Tritt bei einem Experiment in diesem System eine Wärmetönung auf, so macht sich die Änderung des Wärmeinhalts in der Änderung der Temperatur des Systems bemerkbar. Besetzt man die Oberfläche des Systems gleichmäßig mit Thermoelementen, so ist die Gesamtspannung aller Thermoelemente ein Maß für den Wärmefluß und damit für die Temperaturdifferenz gegenüber der thermokonstanten Um-

gebung. Um kleine Schwankungen der Umgebungstemperatur auszuschalten, wendet man das Prinzip des Differentialkalorimeters an. Als thermokonstante Umgebung dient ein kupferner Kalorimeterblock in einem Doppelthermostat. Der äußere Thermostat ist ein zylindrischer Luftthermostat, der von einem Umlaufthermostaten mit Wasser beheizt wird. Schwankungen der Temperatur sind im Innern des Kalorimeterblocks kleiner als $3 \cdot 10^{-4}$ Grad, wie durch Messungen mit den im Kalorimeterblock eingebauten Thermoelementen ermittelt werden konnte.

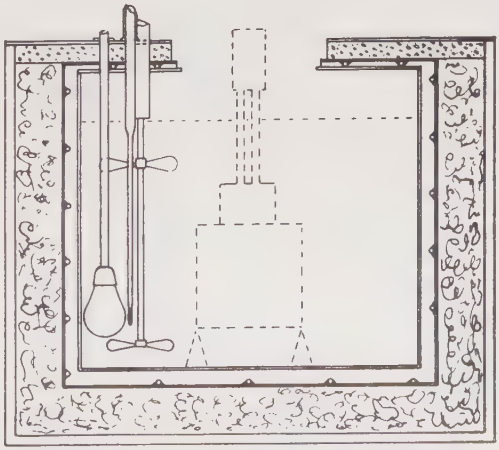


Abb.2: Thermostat mit herausnehmbarem Kalorimeterblock

Das Kalorimeter besteht im Wesentlichen aus den konischen Einsätzen mit den Thermoelementen, den Kalorimeterbechern und den Becherdeckeln mit der Heizung, Rührung und Zertrümmerungsvorrichtung. Der Kalorimeterdeckel verschließt den Kalorimeterblock wasserdicht und enthält vier Rohre als Durchführung für Heizungsdrähte und Rühr-und Zertrümmerungsstäbe.

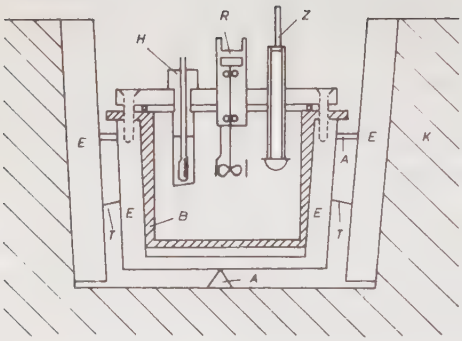



Abb.3: Kalorimeterblock K mit
Becher B
Heizung H
Zertrümmerung Z
Thermoelemente T
Abstandsstücke A
Rührer R
Einsätze E

Die Einsätze zum Kalorimeterblock enthalten 51 Thermosäulen mit je sieben Thermoelementen, also insgesammt jeweils 357 Thermoelemente. Sie bestehen aus zwei Kupfermänteln, die durch wärmeisolierende Abstandsstücke gehalten werden, sodaß der Hauptwärmeübergang (ca90%) über die Thermoelemente erfolgt. Kalorimeterbecher (mit Inhalt) und innerer Kupfermantel stellen das abgeschlossene System des Kalorimeters dar.

Um einen gasdichten und reibungsarmen Rührantrieb zu erzielen, wurde das von Kontaktthermometern her bekannte Prinzip angewandt. Durch isolierende Teflonzwischenstücke wurde dafür gesorgt, daß die Reibungswärme der äußeren Lager nicht auf den Becherdeckel abgeleitet werden konnte.

Die Glasampulle wird mittels einer schlifflosen und druckdichten Auslösevorrichtung zertrümmert, wobei eine gespannte Feder einen Stahlbolzen gegen die Ampulle schleu-

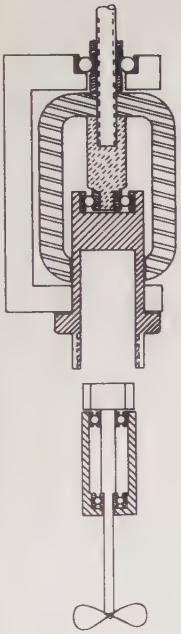


Abb.4:
Magnetrührer

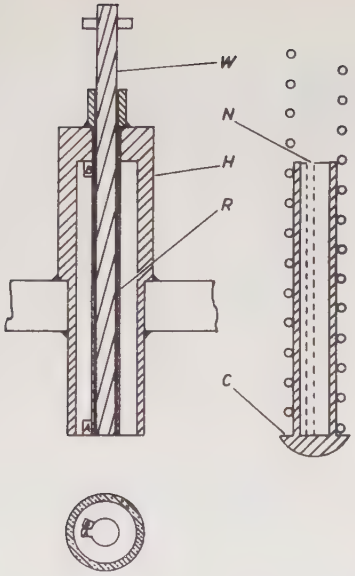
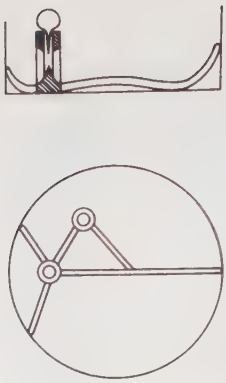



Abb.5:
Zertrümmerungsvorrichtung

dert, sobald der durch die Haftreibung einer tordierten Welle gehaltene Bolzen durch weitere Drehung der Welle freigegeben wird. Das Vorhandensein von je zwei Zertrümmerungsvorrichtungen gestattet es, Messungen unter sonst gleichen Bedingungen durchzuführen, wodurch bei Wiederholungsmessungen Zeit gespart wird und die Reproduzierbarkeit der Messungen leichter überprüft werden kann.

Die einer Anodenbatterie entnommene Heizspannung zeigte während der Stromentnahme bei der Eichung keine Schwankungen.

Die Ampulle wurde durch eine besondere Haltevorrichtung gehalten, sodaß das Wasser sich nach der Zertrümmerung



der Ampulle in kurzer Zeit über die ganze Flüssigkeit verteilte und keine Möglichkeit hatte, auf dem Boden einen "Sumpf" zu bilden.

Abb.6: Haltevorrichtungen für Glasampullen

Die Thermospannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter (Hewlett u. Packard Dc 425A) mit einem Eingangswiderstand von 1M$\Omega$ und einem Vollausschlag von 100 oder 300 $\mu$A gemessen. Es diente gleichzeitig als Verstärker. Seine Ausgangsspannung wurde auf einen Spannungsschreiber gegeben. An die absolute Genauigkeit der Meßinstrumente müssen dabei keine besonderen Anforderungen gestellt werden, da das Kalorimeter nach jeder Meßung geeicht wurde. Es genügte, daß der Spannungsschreiber bei gleicher Eichenergie gleiche Änderung der Anzeige lieferte. Die elektrische Isolation der Thermoelemente gegen das Kalorimeter (R>8M$\Omega$) mußte öfters überprüft werden. Der Innenwiderstand der Thermoelemente betrug insgesamt etwa 1,4k$\Omega$ . Die Anzeigegenauigkeit des Röhrenvoltmeters betrug $\pm$3%, die des Schreibers $\pm$0,5%. Bei mehrmaliger Eichung des Kalorimeters wurden innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben Eich-

werte erhalten.

Chemikalien

Für die Messung muß im Kalorimeterbecher ein Äthanol-Wasser-Gemisch genau bekannter Zusammensetzung vorgegeben werden. Insbesondere stören bei den Messungen in reinem Alkohol bereits geringe Mengen Wasser. Der Wassergehalt muß deshalb besonders sorgfältig bestimmt werden.

Äthanol wurde unvergällt absolut bezogen. Die Ausgangssubstanz enthielt etwa 1% Wasser. Das Äthanol wurde mit Benzol getrocknet[24] und durch fraktionierte Destillation unter trockener Stickstoffatmosphäre gereinigt. Auf eine weitere Trocknung mit Magnesium-Äthylat oder Aluminiumamalgam konnte verzichtet werden. Der Wassergehalt des gereinigten Äthanols wurde nach Karl Fischer bestimmt[25]. Der Titer der Karl Fischer-Lösung wurde vor jeder Wassergehaltsbestimmung frisch bestimmt. Etwa 10mg Wasser wurden dazu auf der Analysenwaage abgewogen und austitriert. Es wurde in einer abgeschlossenen Apparatur unter trockenem Stickstoff titriert. Eine Verfälschung der Wassergehaltsbestimmung durch Luftfeuchtigkeit war also unmöglich. Vor und nach jeder Titration wurde der Blindverbrauch bestimmt und der Wassergehalt entsprechend korrigiert. Der Benzolgehalt des Äthanols wurde absorptionsspektroskopisch festgestellt. Er lag unter 0,01%. Da bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer die visuelle Feststellung des Titrationsendpunktes nur bei dauernder

Übung genaue Ergebnisse liefert, wurde die von Wernimont und Hopkinson[26] für die Karl Fischer Methode empfohlene elektrometrische Dead-Stop-Methode angewandt. Der Wassergehalt des Äthanols konnte so zu 0,063%(Gew.)±0,005% bestimmt werden. Diese Genauigkeit reicht aus. Sie liefert für das gesamte im Kalorimetertopf enthaltene Äthanol einen Wassergehalt von 4,4mg und eine Unsicherheit von ±0,35mg. Die Wasserzugabe betrug 40-100mg, sodaß der Fehler von $\delta x$ im ungünstigen Fall immer noch unter 0,7% liegt und für $\Delta H_1^E$ unter 0,1%. Zur Kontrolle wurde eine gaschromatographische Reinheitsprüfung des Alkohols durchgeführt.

Wasser: Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde aus einer Leitfähigkeitswasser-Destillationsanlage im Stickstoffstrom überdestilliert. Die Ausgangsmischung wurde durch Einwaage der beiden Komponenten im Kalorimetertopf hergestellt.

Herstellung der Ampullen

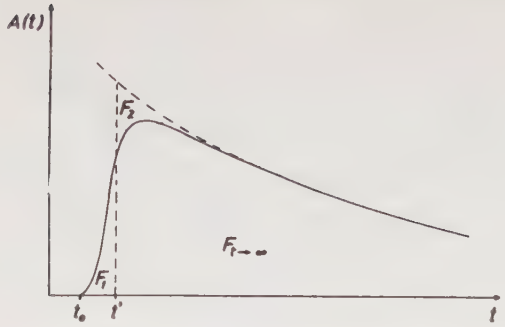
Da andere Versuche fehlschlugen,wurde das doppelt destillierte Wasser in selbstgeblasene Glasampullen gefüllt, die nachher abgeschmolzen wurden. Bei der Herstellung der Ampullen mußte dafür gesorgt werden, daß diese je nach Größe die richtige Wandstärke hatten. Zu dicke Ampullen wurden durch die Zertrümmerungsvorrichtung nicht mehr zertrümmert, zu dünne zerbrachen bereits beim Abschmelzen oder Abwägen. Bei dichtem Abschmelzen bildete sich an der Abschmelzstelle keine Luftblase.

Füllen der Ampulle mit Wasser: Die Luft wurde durch mehr-

maliges Erwärmen der Ampulle aus dieser vertrieben. Beim Abkühlen strömt Wasser ein, sodaß in der Ampulle zum Schluß nur noch eine sehr kleine Luftblase zurückbleibt. Die leere Ampulle mit Ansatz und die gefüllte abgeschmolzene Ampulle + Ansatzkapillare wurden jeweils auf der Analysenwaage auf $\pm$0,1mg gewogen. Die Differenz liefert die eingewogene Wassermenge. Es wurden Ampullen mit einem Wasserinhalt zwischen 10 und 1000mg hergestellt.

Durchführung der Messung

Äthanol und Wasser werden in die Kalorimeterbecher eingewogen und so die Ausgangslösung hergestellt. Die mit Wasser gefüllten abgeschmolzenen Ampullen werden auf die Haltevorrichtung gelegt und die Kalorimeterbecher verschlossen. Nach Temperaturausgleich zeigte die Thermospannung nur noch Schwankungen unter 1,5 $\mu$V ($=\pm 10^{-4}$Grad). Etwa 15 Minuten lang wurde die Vorperiode aufgenommen, um die Nullpunktsdrift festzustellen. Nach der Zertrümmerung der Ampulle ergab die Zusatzmischungsenthalpie bei guter Durchmischung der Lösung innerhalb kurzer Zeit eine Änderung der Temperatur des abgeschlossenen Systems um etwa $1/100^{\circ}$. Dies gibt eine Thermospannung von etwa 100 bis 200 $\mu$V. Nach Temperaturausgleich wurde die Eichung vorgenommen, wobei die Eichenergie gleich der gemessenen Mischungsenthalpie gewählt wurde, sodaß $U_{o\ Mess.} = U_{o\ Eich.}$ Ausgewertet wurde in der üblichen Weise durch Planimetrieren der Flächen $F_1 = F_2$. Die Reproduzierbarkeit zweier




Eichungen betrug etwa ± 0,5%.

Abb.7

Fehlerbetrachtung: Eine Dampfdruckkorrektur war bei den Messungen nicht nötig, da bei der Mischung sich die Temperatur nur um 0,01 Grad änderte und eine Änderung der Zusammensetzung von $\delta x = 5 \cdot 10^{-3}$ nur eine vernachlässigbar geringe Dampfdruckänderung mit sich bringt. Bei t=40°C beträgt der Dampfdruck des reinen Wassers 55,3 Torr, bei t=30°C 31,8 Torr[27]. Bei einer Änderung der Zusammensetzung $\delta x = 5 \cdot 10^{-3}$ ändert sich der Dampfdruck um weniger als 0,5 Torr. Dies gibt bei einem freien Volumen $V < 3 cm^3$ eine zusätzlich verdampfte Menge $\Delta m < 0{,}16 \cdot 10^{-5}$ g. Die Verdampfungswärme beträgt unter 600 cal/g. Die für die Verdampfung aufgewandte Wärmemenge ist also kleiner als $10^{-3}$ cal. Die gemessenen Zusatzenthalpiewerte $\Delta H'' - \Delta H'$ liegen bei 1,0 cal, sodaß der Fehler kleiner als 1‰ ist. Eine Temperaturerhöhung der Mischung um 0,01Grad, wie sie bei der Messung beobachtet wird, ergibt eine Dampfdruckänderung $\delta p_{H_2O} < 0{,}03$ Torr und $\delta p_{Äth.} < 0{,}1$ Torr. Die dadurch verursachten Fehler sind < 0,05% und < 0,1% sie wurden bei der Auswertung vernachlässigt.

Die Zertrümmerungsenergie betrug $\Delta E = 0{,}3$ Wsec ( = 0,071 cal) und wurde bei jeder Messung als Korrektur berücksichtigt. Die Unsicherheit der Zertrümmerungsenergie von 0,02 W sec= 0,0047 cal bedeutet eine Fehlerquelle von 0,2 bis 0,5%.

Um einen etwaigen Einfluß des Luftsauerstoffs festzustellen, wurde ein Teil der Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Diese Messergebnisse zeigen von den unter Luftatmosphäre gewonnenen keine Abweichungen.

Teil III : Das System Äthanol Wasser

Die Konzentrationsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften einer binären, flüssigen Mischung wurde bisher als kontinuierlich angesehen. Erst in neuerer Zeit wurden für Alkohol-Wasser-Gemische bei kleinen Alkoholkonzentrationen Anomalien in der Volumenkontraktion festgestellt.[17] Im mittleren Konzentrationsbereich liegen jedoch nur Messungen mit einer Schrittweite der Meßpunkte von 5 bis 10 Mol% vor. Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie wurde deshalb über den gesamten Molenbruch von 0 bis 1 und bei kleinen Abständen des Molenbruchs gemessen, um festzustellen, ob auch diese Messgröße Anomalien aufweist.

Messungen bei t=30°C.

Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser und Äthanol-Wasser-Gemischen wurde bei t=30° über den ganzen Molenbruch gemessen. Tab.1. Dabei zeigte es sich, daß die unter Annahme einer kontinuierlichen Änderung von $\Delta H^E_{H_2O}$ zu erwartende Genauigkeit von ± 1% nicht erreicht wurde. Es traten häufiger Abweichungen auf, die zunächst auf Unvollkommenheiten der Meßapparatur zurückgeführt wurden. Sorgfältige Messungen bei einer dichten Folge von Messpunkten in kleinen Abständen von x ließen jedoch systematische Abweichungen erkennen. Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen ändert sich offenbar sprunghaft mit x. Im mitt-

Tabelle 1: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser in Wasser-Äthanol-Gemischen bei t=30°C

| $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}$ ($\frac{cal}{Mol\ H_2O}$) | $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}$ ($\frac{cal}{Mol\ H_2O}$) | $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}$ ($\frac{cal}{Mol\ H_2O}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00125 | -492 | 0,136 | -139 | 0,564 | -232 |
| 0,00135 | -470 | 0,209 | -127 | 0,618 | -232 |
| 0,00337 | -466 | 0,214 | -128 | 0,671 | -230 |
| 0,00522 | -468 | 0,223 | -127 | 0,708 | -256 |
| 0,00640 | -438 | 0,275 | -126 | 0,712 | -231 (t=30,1°) |
| 0,00660 | -455 | 0,309 | -133 | 0,714 | -252 |
| 0,00965 | -443 | 0,314 | -133 | 0,716 | -242 (t=30,05°) |
| 0,0110 | -432 | 0,318 | -130 | 0,789 | -212 |
| 0,0121 | -432 | 0,320 | -152 (t=29,9°) | 0,798 | -212 |
| 0,0146 | -410 | 0,332 | -126 | 0,812 | -208 |
| 0,0170 | -412 | 0,335 | -126 | 0,813 | -206 |
| 0,0219 | -408 | 0,338 | -131 | 0,814 | -202 |
| 0,0236 | -390 | 0,351 | -143 | 0,817 | -204 |
| 0,0237 | -392 | 0,365 | -154 | 0,818 | -184 |
| 0,0246 | -390 | 0,373 | -158 | 0,823 | -185 |
| 0,0264 | -378 | 0,378 | -155 | 0,836 | -183 |
| 0,0300 | -377 | 0,388 | -174 | 0,837 | -184 |
| 0,0301 | -374 | 0,400 | -177 | 0,838 | -181 |
| 0,0306 | -358 | 0,406 | -178 | 0,843 | -185 |
| 0,0383 | -360 | 0,410 | -183 | 0,865 | -149 |
| 0,0380 | -349 | 0,425 | -181 | 0,899 | -91 |
| 0,0445 | -335 | 0,430 | -176 | 0,925 | -51 |
| 0,0502 | -318 | 0,438 | -180 | 0,927 | -37,5 |
| 0,0599 | -295 | 0,450 | -176 | 0,965 | -6,5 |
| 0,0729 | -265 | 0,460 | -176 | 0,975 | -1-0 |
| 0,0851 | -240 | 0,474 | -206 | 1,000 | 0 |
| 0,1038 | -200 | 0,481 | -207 | | |
| 0,1164 | -179 | 0,505 | -209 | | |
| 0,123 | -182 | 0,547 | -206 | | |
| 0,133 | -156 | 0,552 | -232 | | |
| 0,144 | -152 | | | | |

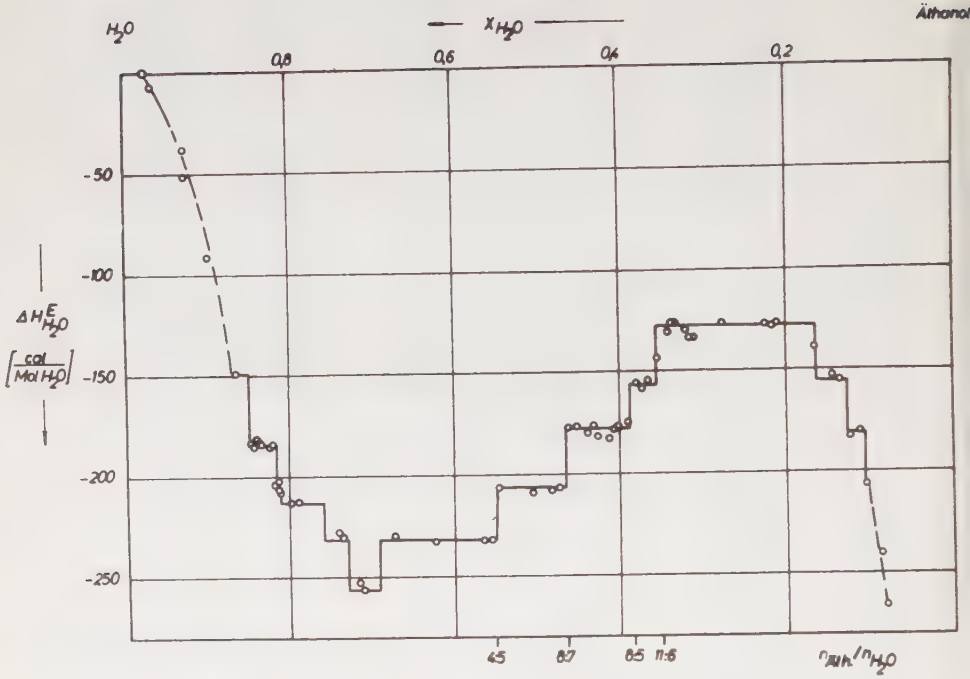



Abb.8: Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie. $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen weist Unstetigkeiten auf (t=30°C)

leren Konzentrationsbereich tritt dies besonders deutlich hervor. Bei sehr kleinen $H_2O$ - Konzentrationen wurde $\Delta H^E_{H_2O}$ mit besonderer Sorgfalt gemessen. Auch hier zeigen sich deutlich Stufen, die sehr dicht beieinander liegen. (Abb.9) Die Unstetigkeitsstellen liegen bei stöchiometrischen Zusammensetzungen der Mischungen. So werden bei t=30°C Unstetigkeiten bei $\frac{n_{Äth}}{n_{H_2O}}$ =800:1, 160:1, 96:1,44:1, und 32:1, gefunden. Im mittleren Konzentrationsbereich

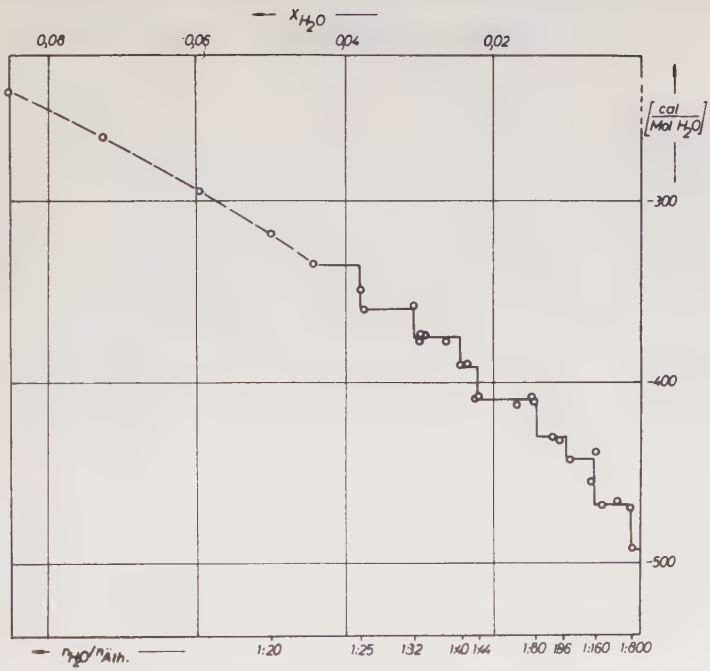



Abb.9: Im äthanolreichen Gebiet liegen die gefundenen Unstetigkeitsstellen in der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ sehr dicht beieinander. ($t=30^oC$) liegen die einfachsten Verhältniszahlen $n_{Äth}$: $n_{H_2O}$ bei etwa 4:5, 8:7, 8:5.

Bei den beobachteten Unstetigkeiten sind Sprünge von 6,5 $\frac{cal}{Mol}_{H_2O}$, 12,9 $\frac{cal}{Mol}$ $H_2O$ und 25,8 $\frac{cal}{Mol}$ $H_2O$ besonders häufig. Sie lassen sich durch ein Mehrfaches von $\Delta H^E_{H_2O}$= z.6,45 $\frac{cal}{Mol}$ $H_2O$ darstellen. Im mittleren Konzentrationsbereich überwiegen bei $t=30^oC$ die Sprünge $\Delta H^E_{H_2O}$= z.25,8 $\frac{cal}{Mol}$ $H_2O$ .

## Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie

In der Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften von Wasser und wässrigen Lösungen wurden in neuerer Zeit Sprungpunkte festgestellt[1,2], die als Phasenübergänge höherer Ordnung (Kinks) gedeutet werden. In der Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie können ebenfalls Unstetigkeiten festgestellt werden, die mit der Vorstellung von Phasenübergängen höherer Ordnung übereinstimmen.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie wurden bei t=20° und t=40° Messungen durchgeführt. (Tab.2) (Abb.10 und Abb.11)

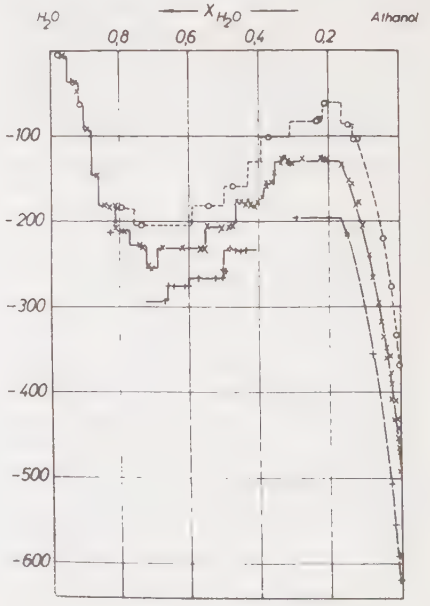



Abb.10:
Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser und Wasser-Äthanol- Gemischen bei t=20°(+), t=30°(x) $\left[\frac{cal}{Mol\ H_2O}\right]$ und t=40°(o).

Tabelle 2: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen

| t=20,0°C | | t=40,0°C | |
|---|---|---|---|
| $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}(\frac{cal}{Mol\ H_2O})$ | $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}(\frac{cal}{Mol\ H_2O})$ |
| 0,00195 | -620 | 0,0011 | -373 |
| 0,0053 | -593 | 0,0038 | -373 |
| 0,0146 | -555 | 0,0111 | -333 |
| 0,0256 | -506 | 0,0273 | -275 |
| 0,0773 | -355 | 0,048 | -220 |
| 0,150 | -215 | 0,116 | -103 |
| | -217 | 0,126 | -105 |
| 0,296 | -195 | 0,144 | -86 |
| | -196 | 0,211 | -64 |
| 0,440 | -235 | 0,220 | -81 |
| 0,465 | -234 | 0,237 | -83 |
| 0,482 | -232 | 0,375 | -103 |
| 0,494 | -235 | 0,472 | -158 |
| 0,500 | -257 | 0,477 | -158 |
| 0,504 | -266 | 0,548 | -183 |
| 0,527 | -267 | 0,740 | -203 |
| 0,577 | -266 | 0,789 | -184 |
| 0,600 | -277 | 0,915 | -64 |
| 0,607 | -276 | 0,975 | -6 |
| 0,646 | -275 | | -6-7 |
| 0,660 | -276 | 1,000 | 0 |
| 0,668 | -293 | | |
| 0,828 | -215 | | |
| 0,935 | -38,5 | | |
| | -38 | | |
| 1,000 | 0 | | |

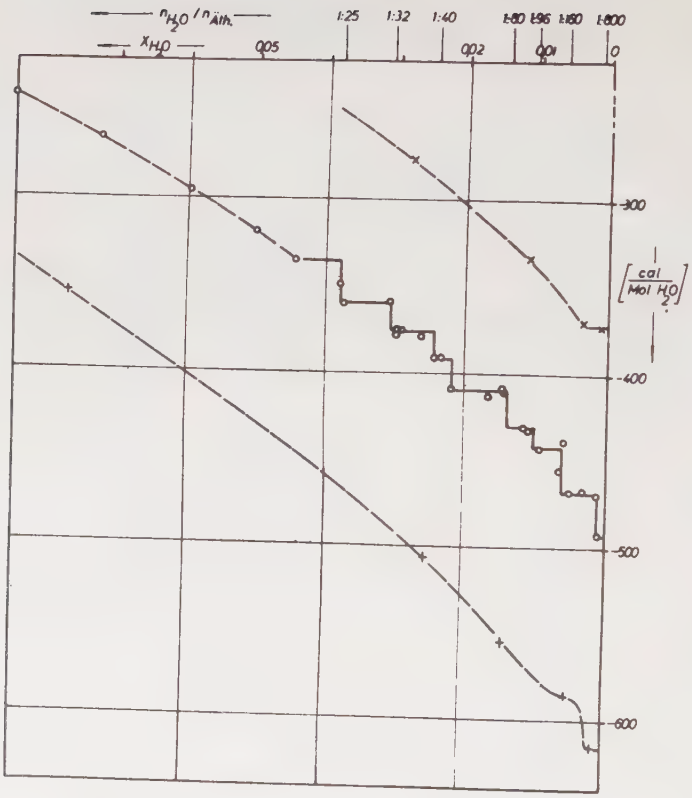



Abb.11: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen im äthanolreichen Gebiet. $t=20^{o}$(*), $t=30^{o}$(o), $t=40^{o}$(x).

Die beobachteten Unstetigkeiten in Abhängigkeit von x treten bei verschiedenen Temperaturen bei verschiedenen Zusammensetzungen der Mischung auf, was im mittleren Konzentrationsbereich besonders deutlich hervortritt.

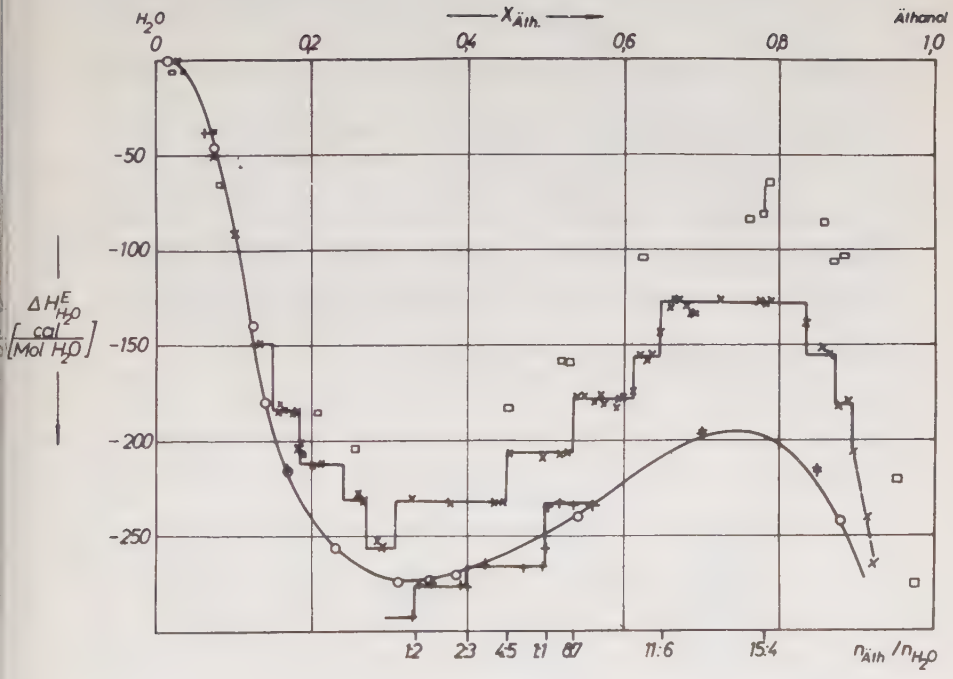



Abb.12: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen t=20°(+), t=30°(x) und t=40°(□). Die Stufen treten im mittleren Konzentrationsbereich besonders deutlich hervor. Zum Vergleich der Kurvenverlauf nach früheren Messungen von Bose[12] bei Zimmertemperatur (t=21,0°)

So werden z.B. für t=20,0° Unstetigkeiten bei $n_{Äth}:n_{H_2O}$=1:2, 2:3 und 1:1 gefunden, während sie bei t=30,0°C bei 4:5 und 8:7 liegen. Aus den Messungen bei 2o° und 30° läßt sich

nach der Beziehung $c^E_{p_{H_2O}} = \frac{\Delta(\Delta H^E_{H_2O})}{\Delta t}$ eine mittlere Zusatzmolwärme bestimmen. In Abbildung 13 ist die mittlere partielle Zusatzmolwärme $c^E_{p_{H_2O}}$ für das Temperaturintervall 20 bis 30° im mittleren Konzentrationsbereich aufgetragen. Die partielle Zusatzmolwärme ändert sich mit x ebenfalls unstetig und ist dazwischen für gewisse Konzentrationsintervalle konstant.

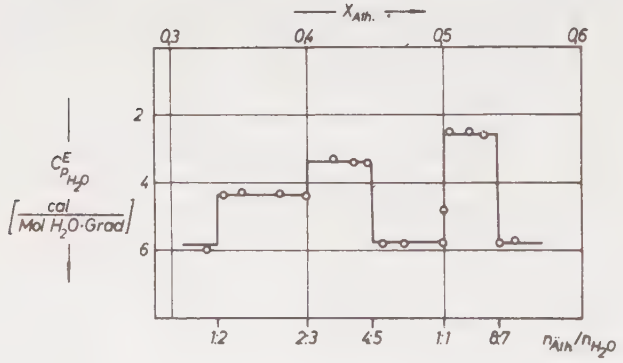



Abb.13: Mittlere partielle Zusatzmolwärme $c^E_{p_{H_2O}}$ von Wasser in Wasser-Äthanol-Gemischen für das Temperaturintervall 20 bis 30°C.

Bei der Messung der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie wurde bei der Eichung jeweils der Wasserwert des Kalorimeters+Mischung bestimmt. Aus den Eichwerten

kann auf eine starke Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Wärme geschlossen werden. Für $t=20^{\circ}$ wurde dies genauer untersucht. Die Molwärme ändert sich bei $t=20^{\circ}C$ für $0{,}44 < x_{H_2O} < 0{,}66$ mit der Konzentration innerhalb der Meßgenauigkeit, die für $c_p$ wegen des großen Wasserwerts des Kalorimeters nur $\pm 7\%$ ist, linear; an der Unstetigkeitsstelle von $\Delta H^E_{H_2O}$ tritt ein Knick in der $c_p(x)$-Kurve auf.

Wie ändert sich $c^E_{p_{H_2O}}$ mit der Temperatur? Zur Beantwortung dieser Frage dienen einige bei $30{,}1^{\circ}C$ bzw. $29{,}9^{\circ}C$ gemessene $\Delta H^E_{H_2O}$- Werte. Bei $x_{H_2O} = 0{,}71$ zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$. Für $30{,}0^{\circ}C$ wurde z.B. $\Delta H^E_{H_2O} = 256 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ und $252 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ gemessen, für $t=30{,}1^{\circ}C$ jedoch $231 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ und für $30{,}05^{\circ}C$ $242 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$. $\Delta H^E_{H_2O}$ zeigt also bei $x_{H_2O} = 0{,}71$ und $t=30^{\circ}$ unstetige Änderungen mit der Temperatur. Starke Änderung der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie mit der Temperatur bedeutet aber offenbar eine hohe partielle Molwärme in einem kleinen Temperaturintervall. Ein weiteres Beispiel für eine solche Unstetigkeit ist ein bei $X_{H_2O} = 0{,}325$ versehentlich bei zu tiefer Temperatur ($\approx 29{,}95^{\circ}C$) gemessener $\Delta H^E_{H_2O}$-Wert, der bei $153 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ anstatt bei $128 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ liegt. Auch hier muß also auf einen hohen $c^E_{p_{H_2O}}$ Wert in der Flüssigkeit geschlossen werden.

$\Delta H^E_{H_2O}$ läßt sich auch bei t=20°C und t=40°C innerhalb der Meßgenauigkeit häufig durch $\Delta H^E_{H_2O} = z \cdot 6{,}45 \frac{cal}{Mol\ H_2O}$ wiedergeben. Es wird daher vermutet, daß die Größe der Unstetigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration angenähert übereinstimmt.

Teil IV : Das System N-Metylacetamid-Wasser

In der organischen Chemie wird **N**-Methylacetamid ( $CH_3-C(=O)-N(-H)-CH_3$ ) gern als Lösungsmittel benützt. Es assoziiert in reinem Zustand durch zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zu Ketten[28]. Seine hohe Dielektrizitätskonstante (bei 40°C 165,5)[29] ist wie beim Wasser durch seine Assoziation bedingt. **In** Mischungen von Wasser mit N-Methylacetamid sind Mischassoziate zu erwarten. Die am System Äthanol-Wasser nachgewiesenen unstetigen Änderungen der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ werden auch beim System N-Methylacetamid-Wasser gefunden.

N-Methylacetamid wurde rein bezogen. Zur weiteren Reinigung wurde es im Vakuum destilliert und mehrfach umkristallisiert [29, 30]. Das Endprodukt enthielt noch 0,6 (Gewicht)‰ Wasser ( nach Karl Fischer bestimmt ).

Experimentelle Werte

Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser und N-Methylacetamid-Wasser-Gemischen wurde bei t=35,0°C gemessen (Tabelle 3). Die Ergebnisse sind

Tabelle 3: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser in N-Methylacetamid-Wasser-Gemischen bei t=35,0°C

| $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}$ ($\frac{cal}{Mol\ H_2O}$) | $x_{H_2O}$ | $\Delta H^E_{H_2O}$ ($\frac{cal}{Mol\ H_2O}$) |
|---|---|---|---|
| 0,0050 | -806 | 0,553 | -541 |
| 0,0113 | -806 | 0,710 | -416 |
| 0,0162 | -804 | | -417 |
| 0,0257 | -838 | 0,712 | -419 |
| 0,0419 | -840 | 0,778 | -278 |
| 0,0458 | -932 | | -280 |
| 0,0635 | -932 | 0,883 | -134 |
| 0,129 | -951 | 0,950 | -18 |
| 0,215 | -918 | 0,986 | -1-0 |
| 0,220 | -917 | 1,000 | 0 |
| 0,387 | -798 | | |

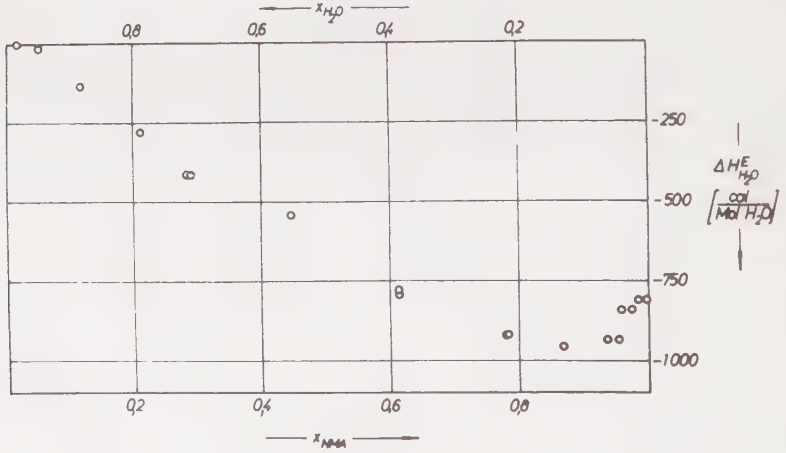



Abb. 14: Partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser in N-Methylacetamid-Wasser-Gemischen bei t=35,0°.

in Abbildung 14 dargestellt. Die $\Delta H^E_{H_2O}$- Werte ändern sich mit x ebenfalls unstetig, wie aus Abbildung 15 für kleines x besonders deutlich hervorgeht. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie in Äthanol-Wasser-Gemischen.

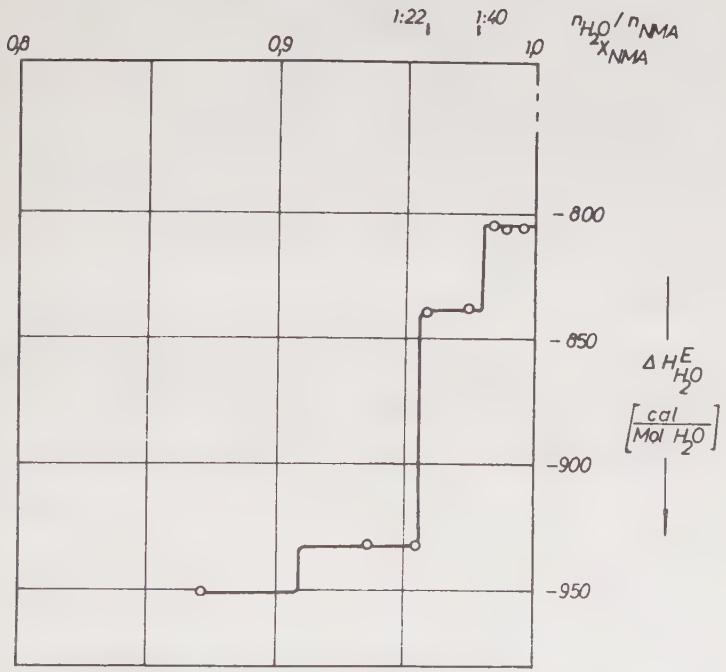



Abb. 15: In der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie von Wasser in N-Methylacetamid-Wasser-Gemischen treten bei kleinen $H_2O$-Konzentrationen die Stufen deutlich hervor (t=35,0°C)

## Teil V : Diskussion

### Messungen anderer Autoren

Aus Messungen der Mischungswärme von Bose[12] erhält man für die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie den für Zimmertemperatur in Abb.12 mit eingezeichneten kontinuierlichen Verlauf, der den bisherigen Vorstellungen entsprach. Die Messergebnisse stimmen gut überein, soweit dies erwartet werden kann. Die Unstetigkeitsstellen in $\Delta H^E_{H_2O}$ konnten von Bose nicht gefunden werden, da dessen $\overline{\Delta H}$-Messpunkte zu weit auseinander lagen und die Meßmethode zu ungenau war.

Mischungswärmekurven wurden bisher interpoliert. Die eigenen Messungen zeigen, daß bei der Interpolation erhebliche Fehler auftreten können. Abweichungen der Messungen, wie sie Bosjnakovic und Grumbt[12] von den Bose'schen Werten finden, können zumindest teilweise auf die Interpolation zurückzuführen sein.

Die mittleren $c^E_{p_{H_2O}}$-Werte sind, wie oben ausgeführt, über gewisse Konzentrationsbereiche konstant und ändern sich unstetig. Aus Bose'schen Messungen[12] der spezifischen Wärme von Äthanol-Wasser-Gemischen kann man $c^E_{p_{H_2O}}$-Werte gewinnen (Abb.16). Diese stellen einen mittleren Wert über ein Temperaturintervall von 4° dar. Die $c^E_{p_{H_2O}}$-Kurven für 20-26° und 39-42° stimmen in ihrem sprunghaften Verlauf mit den aus eigenen Messungen erhaltenen $c^E_{p_{H_2O}}$ - Kurven für 20-30° und 30-40° überein. Es sei darauf hingewiesen,

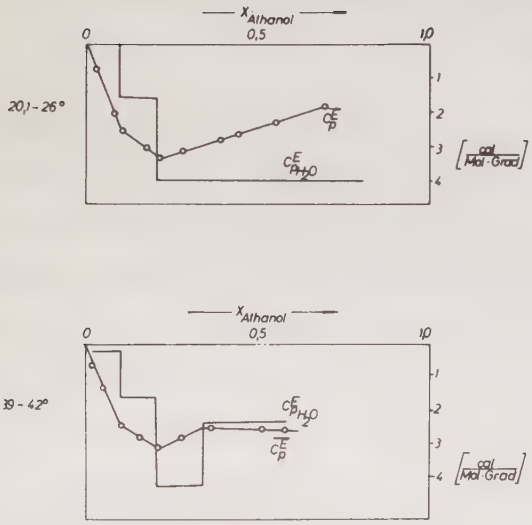



Abb.16: Mittlere partielle Molwärme von Wasser in Äthanol-Wasser-Gemischen aus $c_p$-Messungen von Bose[12] umgerechnet.

daß die mittlere partielle Molwärme nicht überbewertet werden darf, nachdem gezeigt wurde, daß die $\Delta H^E_{H_2O}$-Kurve Unstetigkeitsstellen aufweist.

Bemerkungen zur Meßgenauigkeit

Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ ändert sich nach diesen Beobachtungen sprunghaft mit x und T. In Teil I wurde jedoch vorausgesetzt, daß $\Delta H^E_{H_2O}$ sich mit x stetig ändert. An den Sprungstellen selbst können des-

halb keine genauen Meßwerte erwartet werden. Da die Kurve $\Delta H^E_{H_2O}(x)$ jedoch zwischen den Sprungstellen die geforderten Stetigkeitsbedingungen erfüllt, stören die Sprungstellen die Messungen (außer an den Sprungstellen selbst) nicht. Zwischen den Sprungstellen verschwinden sämtliche Ableitungen von $\Delta H^E_i$ nach x, sodaß hier eine genaue Messung von $\Delta H^E_i$ möglich ist, ohne daß $\delta x$ sehr klein gewählt wird. Die stellenweise sprunghafte Änderung der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie mit der Temperatur war bei den ersten Messungen noch nicht bekannt. Sie läßt auf hohe $c^E_{p_{H_2O}}$ Werte an den Sprungstellen von $\Delta H^E_{H_2O}(T)$ schließen; hohe $c^E_{p_{H_2O}}$ Werte lassen aber auch hohe $\overline{c}^E_p$ und damit hohe $c_p$- Werte mit starker Temperaturabhängigkeit vermuten. Messung und Eichung wurde jeweils bei derselben Temperatur und in demselben Temperaturintervall durchgeführt, sodaß keine größeren Fehler zu erwarten sind. Der große Wasserwert des Kalorimeterbechers von etwa 200 $\frac{cal}{Grad}$ mildert den Fehler weiter, der jedoch an Sprungstellen von $\Delta H^E_{H_2O}(T)$ etwas größer als 1% ist.

Diskussion der Ergebnisse

Die erstmals unmittelbar gemessene partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$ von Wasser in Wasser-Äthanol-Gemischen zeigt in der Konzentrationsabhängigkeit bei stöchiometrischen Zusammensetzungen Unstetigkeitsstellen. Zwischen diesen Unstetigkeitsstellen ist $\Delta H^E_{H_2O}$ konstant. Es entsteht

also eine Treppenkurve, deren Sprungstellen bei stöchiometrischen Zusammensetzungen liegen. Konstantes $\Delta H^E_{H_2O}$ zeigt nun, daß das zugegebene Wasser in die Mischung in gleicher Weise eingebaut wird. An den Unstetigkeitsstellen ändert sich die Art des Einbaus. Dies kann man folgendermaßen zu deuten versuchen: Auf den Stufen wird bei $H_2O$-Zugabe ein Zustand I in einen anderen Zustand II umgebaut. An den Unstetigkeitsstellen liegen geordnete Mischphasen vor, während zwischen ihnen ein Gemisch von Zustand I und Zustand II vorliegt. Jedem Niveau entspricht ein Übergang von einem zu einem anderen Zustand.

Bei 20°C wurden Unstetigkeitsstellen bei $n_{Äthanol}/\ n_{Wasser}$= 1:2, 2:3 und 1:1 gefunden. Mögliche Umwandlungsreaktionen wären etwa: $n(2C_2H_5OH \cdot 3H_2O) + nH_2O \longrightarrow 2n(C_2H_5OH \cdot 2H_2O)$

oder $(a+n) \cdot (2C_2H_5OH \cdot 3H_2O) + b\ (C_2H_5OH \cdot 2H_2O) + nH_2O \longrightarrow$

$a\ (2C_2H_5OH \cdot 3H_2O) + (b+2n)\ (C_2H_5OH \cdot 2H_2O)$

Die Unstetigkeitsstellen liegen bei stöchiometrischen Verhältnissen. Die Zusammensetzung der geordneten Mischphasen ist also bekannt. Die Größe der geordneten Bereiche kann aus den stöchiometrischen Verhältnissen nach unten abgeschätzt werden. So tritt bei 30°C eine Unstetigkeitsstelle bei einem Verhältnis $n_{Äthanol}/\ n_{Wasser}$ =800:1 auf. Es gibt also in der Mischung bei $n_{Äthanol}$: $n_{Wasser}$= 800:1 einen geordneten Bereich, der z · 800 Moleküle enthält, wobei Z wenigstens gleich 1 ist.

Benachbarte geordnete Mischphasen I und II mischen sich

im gesamten Konzentrationsintervall I bis II ohne Energiegewinn mit der vorliegenden Mischung. Würde sich z.B die Mischphase I im Gemisch I,II unter Wärmeentwicklung lösen, so erhielte man keine konstante partielle molare Zusatzmischungsenthalpie $\Delta H^E_{H_2O}$. Zwei benachbarte Phasen I und II mischen sich also athermisch. Der thermische Effekt, der bei Zugabe von reinem Wasser auftritt, ist als "chemische Reaktionswärme" aufzufassen, die bei der Bildung der geordneten Mischphasen frei wird. Der Mischvorgang ist in zwei Teilschritte zerlegbar: 1.) Bildung der benachbarten geordneten Mischphasen, wobei Reaktionswärme frei wird und 2.) Athermische Mischung der beiden benachbarten Mischphasen.

Geordnete Mischphasen werden nicht nur in Äthanol-Wasser-Gemischen gefunden. In N-Methylacetamid-Wasser-Gemischen zeigen Unstetigkeiten in der Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie, daß auch hier geordnete Mischphasen auftreten.

Die partielle molare Zusatzmischungsenthalpie von Wasser in Äthanol-Wasser-Gemischen ändert sich unstetig mit der Temperatur. An den Unstetigkeitsstellen (z.B. bei $x_{H_2O}=0,73$ und $t=30,05^o$) ändert sich die Art des Einbaus von Wasser in die Mischung. In der Mischung findet an den Unstetigkeitsstellen eine Umlagerung statt, die sich in einem hohen Wert der partiellen Zusatzmolwärme $c^E_{p_{H_2O}}$ äußert. Bei höherer Temperatur liegt statt eines Gemischs I,II ein anderes Gemisch, vielleicht I,III vor, das auch andere Sprung-

stellen aufweist. So treten bei t=20°C die Unstetigkeitsstellen bei anderen Konzentrationen auf als bei t=30°C. Als Umlagerung bei Temperaturerhöhung kommt neben einem Abbau größerer Assoziate auch eine Änderung der Zusammensetzung der Komponenten in Frage.
Bei der Änderung der Größe von $\Delta H^E_{H_2O}$ scheinen bestimmte Werte wie z.B. 26cal/Mol $H_2O$ eine besondere Rolle zu spielen. Eine Deutung kann dafür nicht gegeben werden.

Über die Struktur der geordneten Mischphasen können keine sicheren Aussagen gemacht werden. Es könnte sich etwa um den Einschlußverbindungen ähnliche Käfigstrukturen handeln. Käfigstrukturen treten in Gashydraten auf, wie sie von v.Stackelberg[32] untersucht wurden. Dabei bildet das Hydratwasser das Käfiggerüst, während das Gasmolekül ohne chemische Bindung in den Käfighohlräumen eingeschlossen ist. Gashydrate zerfallen jedoch bereits unterhalb Zimmertemperatur. In Äthanol-Wasser-Gemischen könnte nun eine Struktur vorliegen, bei der die $H_2O$-Moleküle zusammen mit den OH-Gruppen des Äthanols ein durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenes Käfiggerüst bilden, während die Alkylgruppen die eingeschlossenen Gasmoleküle ersetzen. Wieweit Luft als Stabilisator der Struktur eine Rolle spielt, wurde nicht untersucht. Die geringen gelösten Luftmengen (1:20 000) lassen einen Einfluß unwahrscheinlich erscheinen, jedoch kann ein solcher nicht ausgeschlossen werden. Nach bisherigen Vorstellungen sollen Äthanol-Wasser Gemische Mizellstruktur[14] haben. Die Mizellen müssen dann in

stärker geordneter Form vorliegen, als bisher angenommen wurde. Nur so ist die sprunghafte Änderung der partiellen Zusatzmischungsenthalpie mit der Temperatur und der Konzentration zu erklären.

Der gefundene unstetige Verlauf der $\Delta H^E(x)$- Kurve zeigt das Vorhandensein der geordneten Mischphasen. Diese sollten sich in den meisten Eigenschaften der Flüssigkeiten bemerkbar machen. So sollten auch im Dampfdruck, in der Leitfähigkeit, in der Viskosität, in der Volumenkontraktion, in der Oberflächenspannung, im Brechungsindex, in der Dielektrizitätskonstanten, in der Sättigungskonzentration von Lösungen, in der Dichte usw. die gefundenen geordneten Mischphasen bemerkbar sein. Dabei sind jedoch erhebliche Anforderungen an die Meßgenauigkeit zu stellen, da zum Teil integrale Größen gemessen werden müssen, sich eine Unstetigkeit aber erst in der Ableitung nach x oder T bemerkbar macht. Für weitere Messungen ist neben großer Meßgenauigkeit eine dichte Folge von Meßpunkten mit kleinen T oder x- Intervallen zu fordern. Die geordneten Mischphasen bestimmen weithin das Verhalten von Flüssigkeitsgemischen. Sie erlauben eine feinere Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, partielle molare Zusatzmischungsenthalpien unmittelbar zu messen. Eine Anordnung zu ihrer Messung wird beschrieben. Bei 20, 30 und 40°C werden am System Äthanol-Wasser Messungen hoher Genauigkeit durchgeführt. Aus dem sprunghaften Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie kann man auf geordnete Mischphasen schliessen, die sich bei Zugabe von Wasser ineinander umwandeln. Über diese bei stöchiometrischen Verhältnissen auftretenden Ordnungszustände ist bisher in der Literatur nichts bekannt. Aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Zusatzmischungsenthalpie kann geschlossen werden, daß sich die Flüssigkeitsstruktur mit steigender Temperatur bei bestimmten Umwandlungspunkten ändert. Die in Äthanol-Wasser-Gemischen auftretenden Ordnungszustände werden auch in N-Methyl-Acetamid Wasser Gemischen gefunden. Auf die Bedeutung der geordneten Mischzustände für die Flüssigkeitsstruktur wird hingewiesen.

Literatur

1) W. Drost-Hansen, Ind. Eng. Chem. 57,4, 18 (1965)
First International Symposium on Water-Distillation, Washington 1965

2) M.M. Qurashi and A.K.M. Ahsanullah, Brit. Journ. Appl. Physics 12, 65 (1961)

3) M.J.Blandamer, M.F. Fox, M.C.R. Symons, Nature 214, 163 (1967)

4) F. Franks and D.J.G. Ives, Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 20, 1 (1966)

5) W. Luck, Fortschritte der chem. Forschung Bd.4, 653-681 u.715 (1964)

6) E. Wicke, Z. Angew. Chemie 78, 1 (1966)

7) A. Eucken, Z. Elektrochemie 52, 255 (1948)

8) G.W. Stuart, Kolloid-Z. 67, 130 (1934)
Phys. Rev. 31,1, 174 (1929)

9) G. Nemethy and H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. 36, 3382 (1962)

10) s.Z.B. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung S. 438 (1962) Chemie, Weinheim

11) H.D. Beckey, Z. Naturforschung 14a, 712 (1959)

12) E. Bose, Z. Physikal. Chemie 58, 585 (1907)
Nachrichten d. königl. Gesellsch. der Wissensch., Göttingen, math. phys. Kl. 309,278,355 (1906)
F. Bosnjacovic u. J.A. Grumbt, Z. techn. Mechanik 2,12, 421 (1931)

13) W. Dimmling und E. Lange, Z. Elektrochemie 55, 322 (1951)
E. Lange u. H. Markgraf, Z.Elektrochemie 54, 73 (1950)
14) G. Kortüm, Z. Physikal. Chemie 38, 1 (1937)
15) s.z.B. F. Klages, Lehrbuch der organ. Chemie, 2.Bd. S.411, 2.Aufl. (1957) Walter de Gruyter, Berlin
16) M. Ageno u.a., Proc. nat. acad. Science of the USA 57, 567,851,1158 (1967)
17) F. Franks and H.H. Johnson, Trans. Far. Soc. 58, 656 (1962)
18) M.J. Blandamer u.a., chem. comm. 273 (1967)
19) M.J. Blandamer, D.E. Clark, N.J. Hidden, M.C.R. Symons, chem. comm. 342 (1966)
20) E.M. Arnett, D.R. McKelvy, J. am. chem. soc. 87, 1393 (1965)
E.M.Arnett, F.M.Duggleby and J.J.Burke, J. am. chem. soc. 85, 1350 (1963)
E.M.Arnett, W.G.Bentrude, F.M.Duggleby, J. am. chem. soc. 87, 1541 (1965)
21) s.z.B. G. Kortüm, Einführung in die chem. Thermodynamik S. 134ff, 3.Auflage (1960) Vandenhoeck u. Rupprecht, Göttingen
22) s.z.B. R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen S.25
23) G. Kortüm u. H. Schreiber, Z. Naturforschung 20a, 1030 (1965)
H. Schreiber, Diss., Tübingen (1965)
24) S. Young, J. chem. soc. 707 (1902)

24) Fortsetzung: Weissberger, Proskauer, Riddik, Toops Organic Solvents Bd.7 S.339 (1955) 2.Aufl.

25) K. Fischer, Angew. Chemie 48, 394 (1935)
E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl Fischer Lösung, (1958) Verlag Chemie, Weinheim

26) G. Wernimont and F.I. Hopkinson, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15, 272 (1943)

27) s. H. Staude, Physikal. Chemisches Taschenbuch Bd.2 S. 1212 (1949) Geest u. Portig, Leipzig

28) S. Mizushima, T. Simanouti, S. Nakakura, K. Kuratoni, M. Tsuboi, H. Baba and O. Fujioka, J. am. chem. soc. 72, 3490 (1950)

29) L.R. Dawson, P.G. Sears and R.H. Graves, J. am. chem. soc. 77, 1986 (1955)

30) L.A. Knecht and I.M. Kolthoff, Inorg. chem. 1, 195 (1962)

31) W. Schlenk jr., Fortschritte der chem. Forschung Bd.2 92 (1951)

32) M. v.Stackelberg, Z. Elektrochemie 58,25,40,99,104, 162 (1954)

Lebenslauf

Am 27. September 1939 wurde ich als Sohn des Oberregierungsrats Dr. Karl Steiner und seiner Ehefrau Emilie geb. Kiess in Berlin geboren.
Meine Schulzeit verbrachte ich von 1945 bis 1958 in Tübingen, wo ich am altsprachlichen Uhlandgymnasium 1958 das Abitur ablegte.
Nach fünfsemestrigem Studium der Physik an der Technischen Hochschule Braunschweig bestand ich 1960 das Diplomvorexamen. Das Wintersemester 1960/61 verbrachte ich an der Freien Universität Berlin und wechselte zum Sommersemester 1961 an die Universität Tübingen. Meine Diplomarbeit über Elektronenstrahl-Erzeugungssysteme fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt an. Das Diplomhauptexamen bestand ich im Mai 1965.
Meine Doktorarbeit fertigte ich von Juli 1965 bis Dezember 1967 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Kortüm.
Seit August 1966 bin ich mit Gudrun Steiner geb. Benzing verheiratet. Ab 1.1.1968 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Braunbek, Cario, Günther, Honerjäger, Krüger, Lenz, Möllenstedt, Moliere, Mühleisen, Päsler (Physik); Iglisch, Kanold, Ludwig (Mathematik); Hartmann, Rüdorff (Chemie); Kortüm, Mauser (Physikalische Chemie).

Herrn Dr. H. S c h r e i b e r im Institut für Physik und Meteorologie der Universität Hohenheim danke ich für die freundliche Einführung in die kalorimetrische Meßtechnik.